

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

☐ Include in patent order**MicroPatent® Worldwide PatSearch:** Record 1 of 1

[no drawing available]

[Family Lookup](#)

JP06123806

PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE

KONICA CORP

Inventor(s): ;SHIBUE TOSHIAKI ;NAGAYASU KOICHI ;TAKAGI TOSHIYA

Application No. 04274516 , Filed 19921013 , Published 19940506

Abstract:

PURPOSE: To improve optical characteristics, such as transparency and to improve the adhesion to a base film by forming at least one layer of layers having an electrical conductivity on at least one surface of the protective film and specifying the specific surface resistance thereof to a specific value or below.

CONSTITUTION: The specific surface resistance of the layers having the electrical conductivity is specified to $10^{11} \Omega / \text{cm}$ (25-C, 20% RH). The preferable states include the following six requirements: The protective film for the polarizing plate to be a cellulose ester film. The protective film to have a layer contg. a hydrophilic binder on the opposite surface having the electrical conductivity. The conductive material of the conductive layer to be at least one kind selected from among metal oxides essentially consisting of Sn, Ti and Zn and having $10^7 \Omega / \text{cm}$ (25-C, 20% RH) volumetric resistivity. The electrical conductive material of the layer having the conductive layer to essentially consist of an ionic polymer. The primary particle size of the metal oxide to be $0.2 \mu \text{m}$. The electrically conductive material of the layer having the conductive layer to be an alumina sol contg. an electrolyte.

Int'l Class: G02B00530

MicroPatent Reference Number: 002070638

COPYRIGHT: (C) 1994 JPO

PatentWeb
HomeEdit
SearchReturn to
Patent List

Help

For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123806

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 B 5/30

識別記号

庁内整理番号

9018-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-274516

(22)出願日 平成4年(1992)10月13日

(71)出願人 000001270

ユニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 渋谷 俊明

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

(72)発明者 永安 浩一

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

(72)発明者 高木 利也

東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会
社内

(54)【発明の名称】 偏光板用保護フィルム

(57)【要約】

有するアルミナゾルであること

【構成】 偏光板用保護フィルムの少なくとも片面に導電性を有する層を少なくとも1層有し、その表面比抵抗が $10^{11} \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) 以下であることを特徴とする偏光板用保護フィルムにより達成。本発明の好ましい態様としては下記の事が挙げられる。

① 偏光板用保護フィルムがセルロースエステルフィルムであること

② 偏光板用保護フィルムの導電性を有する層の反対面に、親水性バインダーを含有する層を有すること

③ 導電性層の導電性材料が、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、Vを主成分とし、かつしその体積抵抗率が $10^7 \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種であること

④ 導電性層を有する層の電気導電性材料が、イオン性重合体を主成分とすること

⑤ 金属酸化物の1次粒子サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 以下であること

⑥ 導電性層を有する層の電気導電性材料が電解質を含

【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光板用保護フィルムの少なくとも片面に導電性を有する層を少なくとも1層有し、その表面比抵抗が $10^{11} \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) 以下であることを特徴とする偏光板用保護フィルム。

【請求項2】 偏光板用保護フィルムがセルロースエステルフィルムであることを特徴とする請求項1記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項3】 偏光板用保護フィルムの導電性を有する層の反対面に、親水性バインダーを含有する層を有することを特徴とする請求項1記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項4】 導電性層の導電性材料が、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、Vを主成分とし、かつしその体積抵抗率が $10^7 \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2又は3記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項5】 導電性層を有する層の電気導電性材料が、イオン性重合体を主成分とする請求項1又は2又は3記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項6】 金属酸化物の1次粒子サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の偏光板用保護フィルム。

【請求項7】 導電性層を有する層の電気導電性材料が電解質を含有するアルミナゾルであることを特徴とする請求項1又は2記載の偏光板用保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は偏光板用の保護フィルムに関し、詳しくは光学的性能を要求される用途、例えば液晶表示装置の偏光板用保護フィルム等に広く使用されているセルロースエステルフィルムに導電性層を付与した偏光板用保護フィルムに関する。

【0002】

【発明の背景】 偏光フィルムからなる偏光板はサングラス、反射防止板、液晶を組み合わせで電卓、時計、OA機器、自動車用表示機器として、近年その用途範囲が広がっている。

【0003】 偏光板は、通常、ポリビニルアルコール系フィルムによる素又は二色性染料を吸着、染着させ、これを一定方位に延伸配列させて偏光膜を形成する。この偏光板を液晶表示装置等に付設するに際しては粘着層が設けられるがその粘着層は通常、接着に供するまでの間、セパレーター等で被覆保護される。

【0004】 一方、液晶表示装置等の組立工程や偏光板の流通過程等においては、偏光板の表面に保護フィルムが設けられ、これにより偏光板表面が保護される。

【0005】 また前記偏光板の用途において、各種環境下で高い信頼性と耐久性を発揮するために、偏光板と保

護フィルム間には強固な接着性が要求される。この接着性を向上させる方法として、最も広く保護フィルムとして使用されるセルローストリアセートフィルムの場合、予めアルカリ液で表面のケン化処理を行い、しかるのにポリビニルアルコール系接着剤等で積層し偏光フィルムとしている。

【0006】 しかし、上記アルカリ処理は高濃度アルカリ液を使用するため、作業安全上、又環境保全の上で好ましくなく、更にアルカリ処理によって、可塑剤のブリードアウトや、ヘイズが高くなるなど品質を落とすおそれがある。

【0007】 又、アルカリ処理の前に帯電防止や、ハードコート加工などの機能性付与の加工を行うと、アルカリ処理によってその効果が減殺されるため、保護フィルムの機能性付与はアルカリ処理後に限定される等の問題がある。

【0008】 従来、前記のように用いられる偏光板としては、偏光板の片面又は両面に樹脂フィルムからなる透明保護層を設けたものが知られている。しかしながら、偏光板に付設した粘着層よりセパレーター等を剥離除去して接着に供するまでの間にゴミ等が付着して汚染し、外観不良を誘発する問題点があった。

【0009】 また偏光板を粘着層を介し液晶表示装置に接着した後、表面保護フィルムを剥離除去すると異常表示が発生して正常な液晶表示が実現されない問題点や稼動中に液晶表示装置が誤動作する問題点等がある。上記欠点を改良する方法としては例えば特開平4-124601号、特開昭62-89907号等に開示されている。

【0010】 これらの方法はいずれも導電層を蒸着やスパッタリングを用いて設けたプラスチックフィルムを粘着剤や接着剤を用いて新たな保護フィルムを設ける必要があり、このような技術を用いたフィルムは透明性等の光学特性が充分でなく、またフィルムへの密着性が劣る。

【0011】 更に上記フィルムを偏光フィルムに接着剤を介して貼り合わせる場合

1) 界面部に気泡が入り易く作業性が悪い

2) 粘着剤を新たに設けることは温度や湿度の影響でその性能が低下したり、発泡現象を呈したり、偏光板の剥離の現象が生じたりする

3) 偏光板がカールして浮き上がる

などの問題があり未だ充分でない。

【0012】 また特開平1-238602号には特定の界面活性剤をポリエチレンフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムに塗設する方法が提案されているが、帯電防止性の湿度依存性が大きく、低湿での効果が充分でない等の問題がある。

【0013】

【発明の目的】 上記のような問題に対し、本発明の目的は、以下のような特徴を有する偏光板用保護フィルムを

提供することにある。

【0014】① 粘着層にゴミ等が付着して汚染し、外観不良のないこと

② 液晶の異常表示問題や液晶表示装置の誤動作の問題の少ないこと

③ 新たな導電性層を設けたフィルムの接着剤による貼りつけの必要がなく、さらに鹼化処理の必要もなく作業工程を省略できること

④ 透明性等の光学特性に優れ、支持体フィルムへの密着性が優れること

【0015】

【発明の構成】本発明の上記目的は、偏光板用保護フィルムの少なくとも片面に導電性を有する層を少なくとも1層有し、その表面比抵抗が $10^{11} \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) 以下であることを特徴とする偏光板用保護フィルムにより達成される。

【0016】本発明の好ましい態様としては下記の事が挙げられる。

【0017】① 偏光板用保護フィルムがセルロースエステルフィルムであること

② 偏光板用保護フィルムの導電性を有する層の反対面に、親水性バインダーを含有する層を有すること

③ 導電性層の導電性材料が、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、Vを主成分とし、かつその体積抵抗率が $10^7 \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH) である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種であること

④ 導電性層を有する層の電気導電性材料が、イオン性重合体を主成分とすること

⑤ 金属酸化物の1次粒子サイズが $0.2 \mu\text{m}$ 以下であること

⑥ 導電性層を有する層の電気導電性材料が電解質を含有するアルミナゾルであること

以下、本発明について具体的に説明する。

【0018】偏光板用保護フィルムとしては、従来透明で柔軟性がある熱可塑性プラスチックフィルム、特にポリエチレンのようなプラスチックが使用されていたが、

配向性がなく、さらに透明性が良いことから、本発明ではセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

【0019】本発明に用いられるセルロースエステルフィルムとしてジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートブチレート及びニトロセルロースなどの材料からなるセルロースエステル系フィルムが挙げられる。偏光フィルム用等の保護フィルムとして使用するためには強度の関係から厚さ $10 \mu\text{m}$ 以上が必要で、特に $20 \sim 500 \mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルムもしくはジアセチルセルロースフィルムが透明性、吸湿寸法安定性、強力特性及び耐候性等の点で好ましい。またセルロースエステルフィルムの耐光性を向上させる目的でベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を添加したり必要に応じて滑り剤可塑剤等その他の添加剤を添加することができる。

【0020】本発明の偏光板用保護膜の構成においては、トリアセチルセルロースの一方の側に帯電防止層を設け、その反対側には偏光子と接着するための親水性バインダーが設けられる。

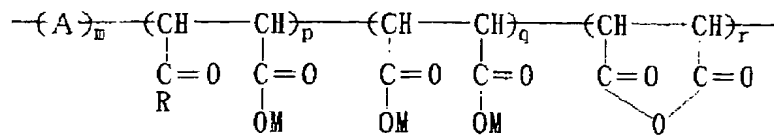
【0021】本発明に係る親水性バインダーとしては例えば-COOM基含有の酢酸ビニル-マレイン酸共重合体化合物又は親水性セルロース誘導体（例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）天然高分子化合物（例えばゼラチン、カゼインアラビアゴム等）、親水基含有ポリエステル誘導体（例えばスルホン基含有ポリエステル共重合体）が挙げられる。

【0022】上記、本発明に使用される特定の-COOM基含有共重合体化合物は下記一般式で示される。

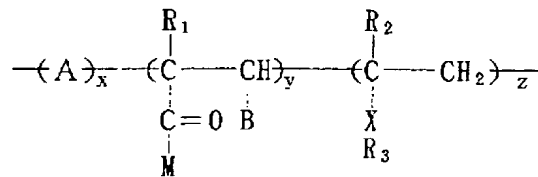
【0023】

【化1】

5
一般式〔I〕



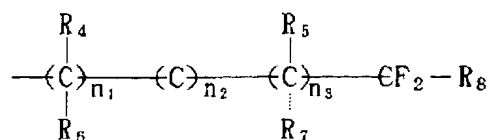
一般式〔II〕



【0024】式中、Aはビニル単量体、Bは水素原子、
-CO-OM あるいは-(CO)-R であって、Z=0のとき
Bは水素原子、またRがアルキル基のときBは水素原
子、Mは水素あるいはカチオン、Rは-O-R' あるいは
-N(R'')(R') ここでR' はアルキル基、アラルキ
ル基、アリール基、異項環残基あるいはR'' と共同して異
項環を形成するに必要な非金属原子、R'' は水素原子、
低級アルキル基あるいはR' と共同して異項環を形成す
るに必要な非金属原子、R₁及びR₂は水素原子あるいは
低級アルキル基、Xは-(CO)-O-あるいは-O-(CO)-
、R₃はハロゲノアルキルあるいはハロゲノアルキル
オキシアルキル基、m, p, q, r, x, y, zはそれ
ぞれ各単量体のモル%を示す値であって、mは0~60、
pは0~100、qは0~100、rは0~100、xは0~6
0、yは0~100、zは0~100であり、m+p+q+r
=100、x+y+z=100である。

上記一般式においてビニル単量体としては例えばスチ
レン、ニトロ基、弗素、塩素、臭素、クロルメチル基、低
級アルキル基等が置換されたスチレン、ビニルメチルエ
ーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルクロルエチルエ
ーテル、酢酸ビニル、クロル酢酸ビニル、プロピオン酸
ビニル、アクリル酸、メタクリル酸あるいはイタコン酸
等の不飽和酸、炭素数1~5であって、非置換あるいは
塩素、フェニル基等を置換したアルキルアクリレートあ
るいはアルキルメタアクリレート、フェニルアクリレー*

一般式〔A〕



【0027】(式中、R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ は水素
あるいは弗素で、n₁は0または1であり、n₂が0のと

*トあるいはフェニルメタアクリレート、アクリロニトリ
ル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、アクリル
アミド、炭素数1~5のアルキル基あるいは塩素、フェ
ニル基等を置換したアクリルアミド、ビニルアルコー
ル、クリシジルアクリレート、アクロレイン等があり、
好ましくはスチレン、置換基を有するスチレン、酢酸ビ
ニル、ビニルメチルエーテル、アルキルアクリレート、
アクリロニトリル等である。

【0025】また、上記式中のR' のアルキル基として
は、炭素数1~24のものが好ましく、直鎖アルキル基、
分岐アルキル基、シクロアルキル基等のアルキル基のい
ずれでもよく、また該アルキル基は置換基を有してい
てもよく、この置換基としてはヒドロキシ基、ヒドロキシ
カルボニル基、カチオンのオキシカルボニル基等で、特
に弗素のごときハロゲンが置換されたハロゲノアルキル
基またはハロゲノアルキルオキシアルキル基は望ましい
結果が得られ、このとき炭素数2~18のハロゲノアルキ
ル基、ハロゲノアルキルオキシアルキル基またはハロゲ
ノシクロアルキル基であって、ハロゲン数は望ましくは
1~37である。このハロゲノアルキル基及びハロゲノア
ルキルオキシアルキル基及び前記式中のR₃のハロゲノ
アルキル基及びハロゲノアルキルオキシアルキル基は、
好ましくは下記一般式〔A〕で示される。

【0026】

〔化2〕

きにはn₁は0、n₂が1のときにはn₁は2または3で
あって、n₃は1~17の整数、但しn₁+n₃は1~17であ

る。但しR₄が構造式中で2個以上ある場合には1個が水素で他が弗素であるように異なる基であってもよく、同様にR₅、R₆、R₇がそれぞれ構造式中に複数個あるときには、異なる基であってもよい。)また、前記一般式〔I〕及び一般式〔II〕中のR'が前述のようなハロゲノアルキル基、あるいはハロゲノアルキルオキシアルキル基のときには、好ましくは前記一般式〔I〕及び一般式〔II〕中のRは-O-R'である。また、R'のフェニル基のごときアリール基、あるいはベンジル基のごときアラールキル基は置換基を有していてもよく、この置換基としては、弗素・塩素・臭素等のハロゲン低級アルキル基・ヒドロキシ基・ヒドロキシカルボニル基・カチオンのオキシカルボニル基・ニトリル基・ニトロ基等が挙げられる。また、式中のR'の異項環またはR'とR''とで形成する異項環は、酸素、イオウ、または窒素を含む飽和あるいは不飽和の異項環であって、例えばアジリジン・ピロール・ピロリジン・ピラゾール・イミダ

ゾール・イミダゾリン・トリアゾール・ピペリジン・ピペラジン・オキサジン・モルホリン・チアジン等の異項環から選択される異項環である。また式中Mのカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のカチオンである。

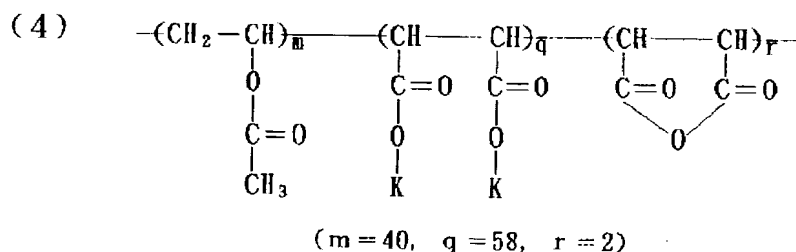
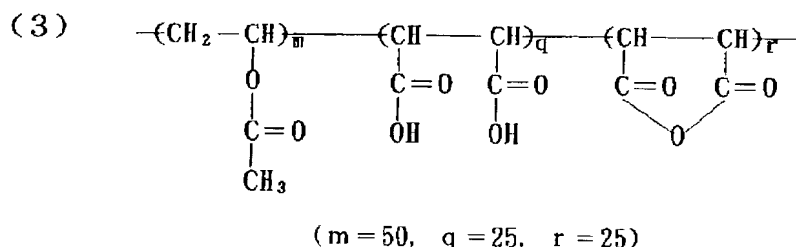
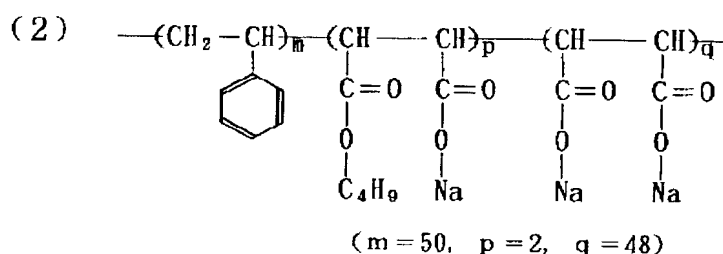
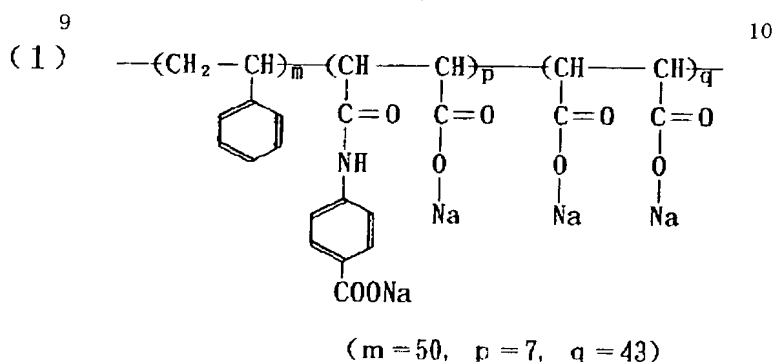
【0028】そして上記一般式で示される-COOM基含有共重合体化合物は単独あるいは2種以上併用して用いられ、好ましくは平均分子量約500~500,000程度のものが用いられる。

【0029】上記共重合体化合物の代表的なものとしては、下記のことを挙げるができる。

【0030】しかし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

【化3】



【0032】本発明に使用される前記一般式で表される
 -COOM基含有共重合体化合物は、公知の方法で合成され
 る。即ち、無水マレイン酸共重合物は極く一般的な重合
 物であることは周知の通りであり、これらの誘導体もそ
 れらに適合するアルコールあるいはアミン類を無水マレ
 イン酸共重合体に反応させれば簡単に得られ、また無水
 マレイン酸単量体に適合するアルコールあるいはアミン
 類を反応し精製したものを他のビニル単量体と共重合さ
 せても得られる。また、ハロゲンアルキル・ハロゲンア
 ルキルオキシアルキル等のアクリレート類は、ジャーナ
 ル・オブ・ポリマー・サイエンス (Journal of Polymer
 Science, 15 515~574 (1955) あるいは英国特許1,121,
 357号明細書に記載されている単量体及び重合体の合成

法によって容易に合成される。本発明にかかる、前記共
 重合体化合物の使用量は、10~1000mg/m²であることが
 好ましく、更には20~300mg/m²であることが特に好まし
 い。

【0033】又、本発明に係るポリマー溶液はグラビア
 コーター、ディップコーター、リバースロールコーター、
 押し出しコーターなど公知の方法で塗布できる。本発明
 に係るポリマーの付量は10~1000mg/m²の範囲であり、
 特に安定な接着力、塗布後の仕上がり性からみると20~30
 0mg/m²が好ましい。該塗布液を塗布した後乾燥する方法
 としては特に制限はないが乾燥後の残留溶媒量は5wt%
 以下とするのが好ましい。残留溶媒量が多いと、偏光子
 と積層された後の乾燥過程で接着界面に気泡を生じる場

合があり好ましくない。

【0034】本発明に係るポリマー溶液には所望により紫外線吸収剤、滑り剤、マット剤、帯電防止剤、架橋剤、及び活性剤などを添加してもよい。

【0035】特に架橋剤は偏光子のポリビニルアルコールフィルムとの接着を促進する上で好ましい。このような架橋剤としては、例えば多価のエポキシ化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物や、明バン、ホウ素化合物などがあげられる。

【0036】本発明に係る保護フィルムの処理面と、偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレートなどビニル系ラテックス等があげられる。

【0037】次に、本発明の導電性を有する金属酸化物粉体について記述する。

【0038】金属酸化物の例としては、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特に ZnO 、 TiO_2 及び SnO_2 が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば ZnO に対しては Al 、 In 等の添加、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加、又 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は $0.01mol\%-25mol\%$ の範囲が好ましいが、 $0.1mol\%-15mol\%$ の範囲が特に好ましい。

【0039】また、これらの導電性を有する金属酸化物粉体の体積抵抗率は $10^7\Omega cm$ 特に $10^5\Omega cm$ 以下であって、1次粒子径が 100\AA 以上 $0.2\mu m$ 以下で、高次構造の長径が 300\AA 以上 $6\mu m$ 以下である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で 0.01% 以上 20% 以下含んでいることが好ましい。

【0040】高次構造を有する粒子径に関しては、沈降法、レーザー回折法などによる粒度分布計の測定により求められた平均粒子径を採用するのが好ましいが、1次粒子径に関しては電子顕微鏡写真より粒子径を決定しなければならない。ただし両者を測定するのに電子顕微鏡だけを採用した場合には、視野内において独立して存在している粒子の最も長い径を高次構造の粒子径として採用し、明らかに粒界の存在する粒子の径を1次粒子径として採用する。

【0041】ここで粒子の高次構造に関して詳しく述べれば、粒子のつながりは、枝分かれていても直線状に整然とした配列をなしていても、螺旋状になっていてもよく、好ましくは、直線上に配列していたほうが良い。つながりの個数は、3個以上100個以下であれば良く、好ましくは500未満が、更に好ましくは3個以上100個未満が、分散等を考慮すると好適に選ばれる。しかし、通常合成された粉体は、粒度分布だけではなく粒子形成も様々となり、これらのつながり粒子だけを分離すること

は、経済的に不利な場合がある。ここで述べたつながり粒子以外の粒子、すなわちつながり個数が2以下の粒子が多少含まれていても本発明の目的を達成できればこれを制限しない。しかしそのような粉体が、 40% 以上つながり粒子の中に含まれてくると体積分率で 20% を越える量を添加しないと本発明の目的を達成できなくなり好ましくない。

【0042】本発明の導電性は、導電性微粒子をバインダーに分散させて支持体層に設けてもよいし、支持体の下引処理を施し、その上に導電性微粒子を被着させてもよい。

【0043】又、本発明の効果を阻害しない範囲で本発明の金属酸化物からなる層中に耐熱剤、耐候剤、無機粒子、水溶性樹脂、エマルジョン等をマット化、膜質改良のために添加しても良い。

【0044】例えば、本発明の金属酸化物からなる層中に無機微粒子を添加してもよい。添加する無機微粒子の例としては、シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等をあげることができる。微粒子は、平均粒径 $0.01\sim 10\mu m$ が好ましく、より好ましくは $0.01\sim 5\mu m$ 、塗布剤中の固形分に対して重量比で $0.05\sim 10$ 部が好ましく、特に好ましいのは $0.1\sim 5$ 部である。

【0045】本発明で使用するバインダーは、フィルム形成能を有する物であれば特に限定されるものではないが、例えばゼラチン、カゼイン等のタンパク質、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース化合物、デキストラン、寒天、アルギン酸ソーダ、デンプン誘導体等の糖類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等の合成ポリマー等を挙げる事ができる。

【0046】特に、ゼラチン（石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酸素分解ゼラチン、フタル化ゼラチン、アセチル化ゼラチン等）、アセチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリルアミド、デキストラン等が好ましい。

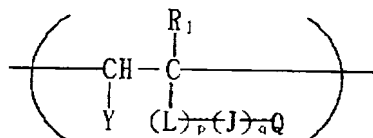
【0047】本発明において、支持体の一方の面上に設けられた層には、イオン導電性物質や、導電性微粒子を含有する。

【0048】本発明に用いられるイオン導電性物質とは、電気伝導性を示し、電気を選ぶ担体であるイオンを含有する物質のことである。この例としては、イオン性高分子化合物と電解質を含む金属酸化物ゾルを挙げることができる。

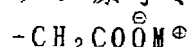
【0049】イオン性高分子化合物としては、特公昭49

-23828号、同49-23827号、同47-28937号にみられるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などにみられるような、主鎖中に解離基をもつアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、特公昭53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、特公昭58-56858号開61-27853、開62-9346にみられ＊

一般式〔1〕



R₁：水素原子、炭素数1～4のアルキル基ハロゲン原子、

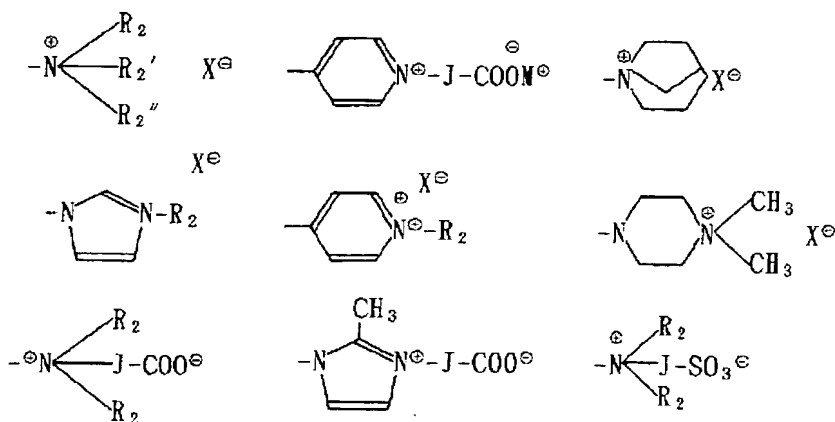


Y：-COO[⊖]M[⊕]、水素原子

L：-CONH、-COO-、-CO-、-O-

J：C₁～₁₂のアルキレン基、アリーレン基

Q：-O[⊖]M[⊕]、-SO₃[⊖]M[⊕]、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}^\ominus\text{M}^\oplus$ 、-COO[⊖]M[⊕]



M：水素原子、カチオン（例えばアルカリ金属、特にNa、Ca）

R₂、R'₂、R''₂：炭素数1～4のアルキル基 p, q：0, 1

X：アニオン（ハロゲン、スルホン酸、カルボン酸など）

【0052】

【化5】

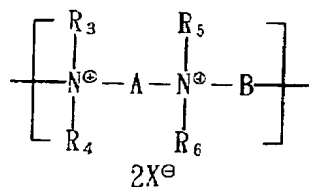
＊のような、側鎖中にカチオン性解離基をもつカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。

【0050】特に好ましいイオン性高分子化合物としては、次記一般式〔1〕および〔2a〕、〔2b〕の構造のユニットを有するポリマーが挙げられる。

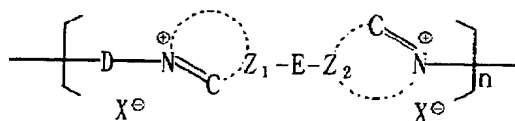
【0051】

【化4】

一般式〔2a〕



一般式〔2b〕



【0053】式中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は炭素数1～4の置換あるいは未置換のアルキル基を表わすか、 R_3 と R_4 及び／又は R_5 と R_6 が結合してピペラジンなどの含窒素複素環を形成していてもよい。AおよびBはそれぞれ炭素数2～10の置換あるいは未置換のアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、アリーレンアルキレン基、 $-R_1COR_8-$ 、 $-R_9COOR_{10}OCOR_{11}-$ 、 $-R_{12}OCR_{13}COOR_{14}-$ 、 $-R_{15}-(OR_{16})-m$ 、 $-R_{17}CONHR_{18}NHCOR_{19}$ 、 $-R_{20}OCONHR_{21}NHCOR_{22}$ あるいは、 $-R_{25}NHCONHR_{24}NHCONHR_{26}$ 基、 CR_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{22} 、 R_{23} および R_{25} はアルキレン基、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{18} 、 R_{21} および R_{24} はそれぞれ置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基、アルキレンアリーレン基から選ばれる連結基、 m は1～4の正の整数から選ばれる連結基、 X^- はアニオン。

【0054】ただし、Aがアルキレン基、ヒドロキシアルキレン基あるいは、アリーレンアルキレン基である時には、Bがアルキレン基、ヒドロキシアルキレン基あ

るいはアリーレンアルキレンでないことが好ましい。

【0055】Eは単なる結合手、 $-NHCOR_{26}CONH-$ あるいはDから選ばれる基を表わす。 R_{26} は置換あるいは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アリーレンアルキレン基、又はアルキレンアリーレン基を表わす。

【0056】 Z_1 、 Z_2 は $-N=C-$ 基は共に5員又は6員環を形成するのに必要な非金属原子群（ $\equiv N^+ [X^-]$ なる4級塩の形でEに連結してもよい）を表わす。

【0057】 n は5～300の整数を表わす。

【0058】次に一般式〔1〕、〔2a〕、〔2b〕で表わされる構造のユニットを有する好ましいイオン性高分子化合物の具体例を挙げる。

【0059】これらの具体的化合物は例えば特開昭62-264046（5）～（8）頁記載のIp1～Ip36が挙げられる。

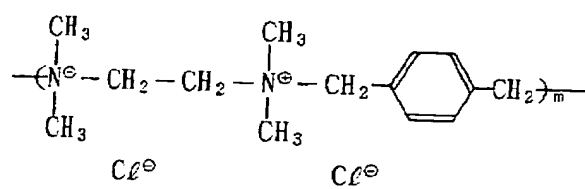
【0060】以下にその代表例を挙げる。

【0061】

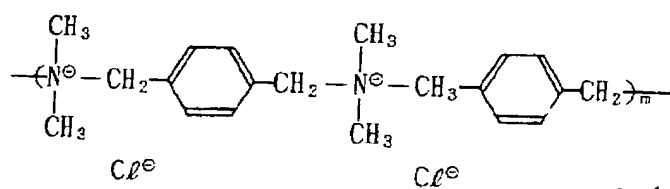
【化6】

17
I P - 1

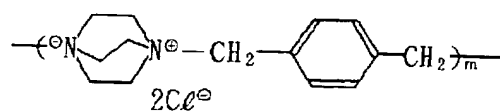
18

 $m \approx 20$

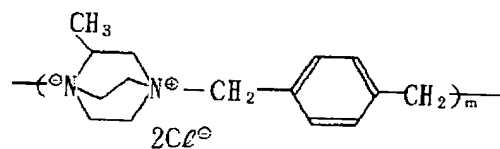
I P - 2

 $m \approx 10$

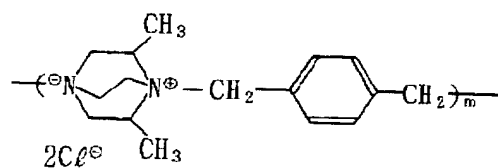
I P - 3

 $m \approx 10$

I P - 4

 $m \approx 8$

I P - 5

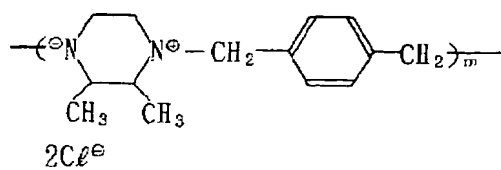
 $m \approx 15$

【0062】

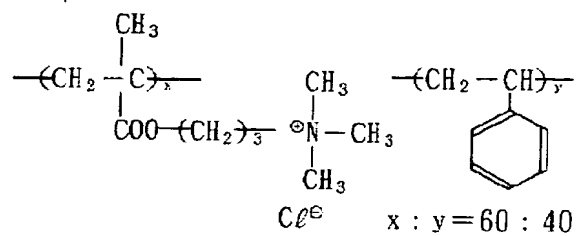
【化7】

19
I P - 6

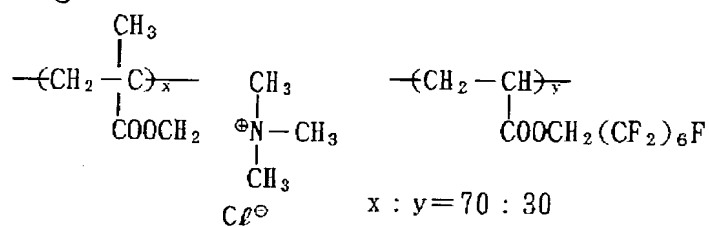
20

 $m \approx 40$

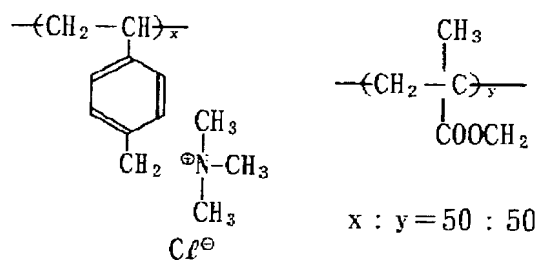
I P - 7



I P - 8

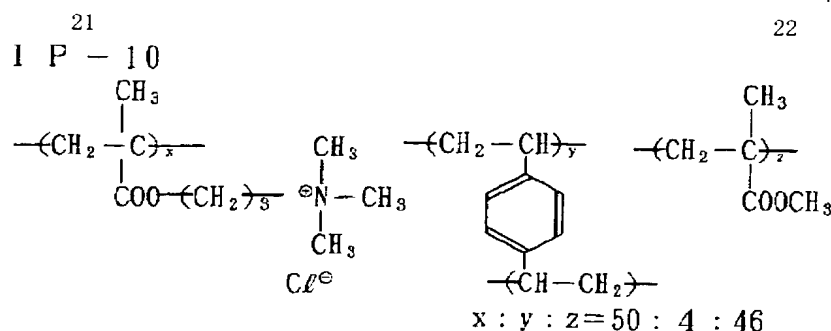


I P - 9

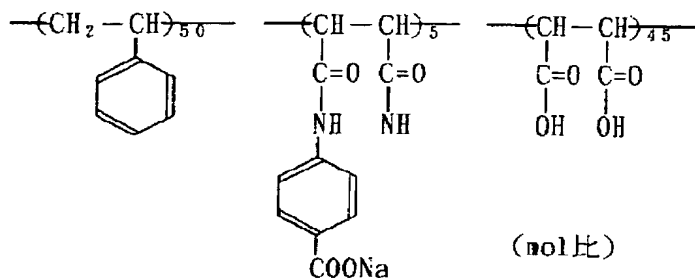


【0063】

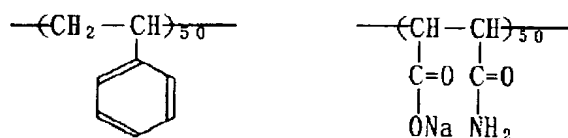
【化8】



I P - 11



I P - 12



【0064】前記イオン性高分子化合物は、これを単独で用いてもよいし、あるいは数種類のイオン導電性物質を組み合わせ使用してもよい。そしてこのようなイオン性高分子化合物は0.005g/m²～2.0g/m²の範囲で用いられているのが好ましく、特に0.01g/m²～1.0g/m²の範囲で用いられるのが好ましい。

【0065】他方、電解質を有するアルミナゾルとしては、特開昭54-59926号、同55-126238号、同55-126239号、同55-140834号などにみられるアルミナゾルを用いることができる。このアルミナゾルは、酸化アルミニウムを主成分とするコロイド粒子および電解質を含有するもので、公知の方法、例えば特公昭39-20150号公報記載の方法によって得ることができる。たとえば、塩酸水溶液に、金属アルミニウム粉末を添加し、加熱して反応させることによって製造できる。その他、酢酸または硝酸水溶液からも同様な方法で製造できる。

【0066】上記アルミナゾルに含有させる電解質としては、無機酸（たとえば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等）、脂肪酸カルボン酸（たとえばギ酸、酢酸、プロピオン酸）、芳香族カルボン酸（たとえばケイ皮膜）等の有機酸、アルカリ金属の水酸化物および塩（たとえば塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム）が

挙げられるが、アニオン部の分子量が小さい方が好ましく、特に無機酸類が望ましい。この電解質の量は、アルミニウム1g当り10⁻⁴～10⁻²モルが好ましい。またアルミナゾルのコロイド粒子の大きさは、概ね0.1～0.02μmであるが、水和物が表面に吸着しているため、連続的に連がり易い性質をもっているため、本発明に好適に使用される。

【0067】前記のイオン導電性物質は、水及び水混和性有機溶剤に溶かして、支持体上に塗設してもよく、ポリスチレンやセルロースジアセテートのような疎水性ポリマーに添加混合して塗設しても良い。

【0068】また、上記の塗設された層の上に、さらに上層として疎水性重合体からなる層を設けることはより好ましい。この場合における上層を形成するための疎水性重合体は、有機溶剤に溶解した溶液又は水性ラテックスの状態で塗布すればよく塗布量は乾燥重量にして0.05g/m²～1g/m²程度がよい。疎水性重合体としては、セルロースエステル（たとえばニトロセルロース、セルロースアセテート）、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレートなどを含むビニル系ポリマーや有機溶剤可溶性ポリアミド、ポリエステルなどのポリマーを挙げることができる。

【0069】本発明の導電性物質を含有する層には、必要に応じてマツト剤、滑剤、可塑剤（トリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、ジメチルエチルフォスフェート等）消泡剤、界面活性剤またはその他の助剤を含有させて使用することができる。

【0070】マツト剤としては、粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよびその他の金属酸化物や、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体などの高分子化合物の重合体ビーズを使用することができる。

【0071】また、本発明の導電性物質を含有する層に用いられる導電性微粒子として好ましいのは結晶性の金属酸化物粒子であるが、酸素欠陥を含むもの、および用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むものである。

【0072】本発明に使用される結晶性の金属酸化物から成る導電性微粒子は主として次のような方法で製造される。第1に金属酸化物粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第2に焼成により、金属酸化物微粒子を製造する時、導電性を向上させるための異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属酸化物粒子を製造するさい、雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等である。

【0073】前記の導電性の微粒子の粒子サイズは平均粒子サイズとして 0.5μ 以下が好ましく、特に 0.2 以下がより好ましい。

【0074】これら導電性金属酸化物粒子を含有する層を設けるにさいして、使用しうるバインダーとしては、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルピロリド*30

（帯電防止層第1層用塗布組成物）

導電性微粒子分散組成物

| | |
|---|--------|
| 導電性 SnO_2 アンチモン複合微粒子 （三菱マテリアル製 一次粒子径 0.015nm ） | 200重量部 |
| ニトロセルロース | 5重量部 |
| アセトン | 150重量部 |

上記組成物をサンドミルを用いて2時間分散した。

※組成物を用いて下記のように塗布組成物を調製した。

【0079】このようにして調製した導電性微粒子分散※

【0080】

塗布組成物

| | |
|-------------|-------|
| 導電性微粒子分散組成物 | 70重量部 |
| ニトロセルロース | 10重量部 |
| アセトン | 700ml |
| メタノール | 300ml |

更に帯電防止層第1層の上に下記組成物を塗布厚 $16\text{ml}/\text{m}^2$ となるように塗布し、乾燥した。

★

（帯電防止層第2層用塗布組成物）

| | |
|---------------------|--------|
| ジアセチルセルロース | 10重量部 |
| ペンタエリスリトールテトラパルミテート | 1.5重量部 |
| アセトン | 500ml |
| 酢酸エチル | 400ml |

*ン、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのような水溶性ポリマー、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、などのセルロース誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリスチレン、アルキル（炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基）アクリレート、アルキル（炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基）メタアクリレート、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ヒドロキシルエチルアクリレート、アクリルアミドなどのホモポリマー又は共重合体、無水マレイン酸含有共重合体等を上げることが出来る。本発明の前記導電性金属酸化物粒子を含有する層を設ける場合、その層の厚さは、 0.05μ から 5μ がよく、好ましくは 0.1μ から 3μ である。

【0075】使用する導電性酸化物とバインダーの比は、酸化物の種類、粒子サイズなどにより異なるが体積比で前者1に対して後者2から前者2に対して後者1程度が好ましい。

【0076】本発明において用いられる導電性微粒子は、前記イオン導電性化合物と併用してもよい。この導電性微粒子の使用量は $0.01 \sim 5.0\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、特に $0.005 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0077】

【実施例】以下、本発明の効果について実施例により具体的に例証する。

【0078】実施例1

膜厚 $80 \mu\text{m}$ のセルローストリアセテートフィルムの片面に下記に示す本発明に係る塗布組成物を塗布厚 $20\text{ml}/\text{m}^2$ となるように塗布し、 80°C で5分間乾燥した。

★【0081】

25

トルエン

26

100ml

次いで該セルローストリアセテートフィルムの反対側に
下記の組成物を25ml/m²となるよう塗設し、更に90℃で*

*乾燥した。

【0082】

(接着層塗布組成物1)

例示化合物(1)

10重量部

水

20重量部

メタノール

400ml

アセトン

600ml

実施例2

※設、乾燥し実施例1と同じ構成の導電性層と接着層を併

実施例1で用いた帯電防止層第1層組成物の代わりに下 10 せもつセルローストリアセテートフィルムを得た。

記組成物を更に接着層塗布組成物として下記組成物塗 ※ 【0083】

(帯電防止第1層用塗布組成物)

イオネン型ポリマーIp-3

3.5重量部

エチレングリコール

270ml

アセトン

400ml

メタノール

600ml

(接着層塗布組成物2)

例示化合物(3)

5重量部

酢酸エチル

500ml

アセトン

500ml

実施例3

★物を20ml/m²塗布し、乾燥した。

実施例1と同様に下記組成物を塗布し、80℃で5分間乾
燥した。更に実施例1と同じ帯電防止第2層用塗布組成★

【0084】

(帯電防止第1層用塗布組成物)

アルミナゾルAS-100

4重量部

(日産化学工業株式会社製)

アセトン

500ml

メタノール

400ml

ジメチルホルムアミド

100ml

実施例4

30☆μmのセルローストリアセテートフィルムに塗布量が25m

実施例1と同様にして導電性微粒子の分散液を調整し、 1/m²になるよう塗布し、120℃で3分間乾燥した。

この分散液を用いて次ぎの処方の塗布液を調整し膜厚5c☆ 【0085】

(帯電防止第1層用塗布組成物)

導電性分散液

100重量部

サラン(旭ダウ株式会社製サランF-310)

10重量部

メチルエチルケトン

700ml

メタノール

300ml

シクロヘキサノン

200ml

実施例5

2重量部に入れた溶液を作成し、実施例3と同条件で塗
布乾燥した。

実施例3のIp-3の代わりにIp-10を入れた他は全く同 40
様にサンプルを作成した。

【0086】比較例1

実施例1の塗布用組成物から導電性付与材料を除いた他
は全く実施例1と同じ様にサンプルを作成した。更に上
記フィルムを温度が60℃で濃度が8wt%の水酸化ナトリ
ウム水溶液に5分間浸漬し水洗してケン化処理層を形成
した。

【0087】比較例2

実施例3のアルミナゾルAS-100の代わりに特開平1-238
602記載のケミスタット1100(三洋化成(株)社製)を 50

【0088】上記、各例について下記評価法により、各
種特性を評価した。

【0089】〔表面電気抵抗の測定法〕試料を28℃20%
RHの条件のもとで1時間以上放置した後、塗布面への表
面抵抗値を絶縁抵抗測定器(川口電機社製VE-30型)で
測定した。

【0090】〈帯電量、ゴミ付着テスト、液晶の異常表
示テスト〉実施例、比較例で得た偏光板における導電層
を配置した層の外表面に、ポリエチレン/エチレン・酢
酸ビニル共重合体二層押出成形フィルムからなる表面保

護フィルムを張付け、偏光板の他面に厚さ20 μ mのアク
リル系粘着層を付設して、その表面をシリコン系剥離
剤で処理したポリエステルフィルムからなるセパレータ
で被覆保護して下記の試験に供した。

【0091】帯電式電位測定器（商品名：KS-471型、
春日電気社製）を用いて、25℃20%RHの条件のもとでセ
パレータ及び表面保護フィルムを剥離除去した後の偏光
板における表面の静電気量を測定した。

【0092】また、セパレータを剥離除去した後の粘着
層における付着量、及び液晶表示装置に粘着層を介し、
接着して表面保護フィルムを剥離除去した後の液晶の以
上表示も調べた。

【0093】タバコの灰

○・・・ゴミ付きは全く見られなかった

△・・・" 少し認められた

×・・・異しく認められた

また上記セルローストリアセートフィルムを保護膜と
し、次の方法で作った偏光フィルムの両面にアクリル系
粘着剤で接着させ偏光板を作った。

【0094】偏光板フィルムの作り方

厚さ120 μ mのフィルムのポリビニルアルコールフィルム
をよう素1重量部、ヨウ化カリウム2重量部、ホウ酸4重
量部を含む水溶液に浸漬し50℃で4倍に延伸し偏光フ
ィルムを得た。

【0095】各実施例及び比較例で得られた保護フ
ィルムを用いて下記の方法で偏光板を作成し接着層が粘着
剤面となるようにし、各偏光板を各々5cm×7cmのサイ
ズに切断した。得られた切断片を各々6cm×8cmのガラ
ス板の中央部にアクリル系粘着剤で仮粘着し、次いでこれ
らを押圧して各片とガラス板の間の気泡を完全に除去す
るようにして各切断をガラス板に粘着した。

【0096】こうして作成した試験片を80℃、95%RHに
セットした恒温恒湿オープン内に互いに重ならないよう
に垂直に配して支持枠に1000時間固定した後、各片につ
いて偏光膜と保護フィルムの接着性の測定を行った。

【0097】偏光膜と保護フィルムの接着性の評価：高
温高湿処理後目視により観察を行い偏光膜と保護フ
ィルムの間の剥離状態を評価した。

【0098】○・・・膜の浮き上がりの部分が周辺1mm
以下

△・・・膜の浮き上がりの部分が周辺1～5の範囲

×・・・膜の浮き上がりの部分が周辺5mm以上

以下の結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

| サンプルNo. | 帯電防止第1層目 塗布用組成物 本発明の導電性材料 | 導電性 (Ω/cm) 20%RH | 表面保護フィルム 剥離後の電気量 20%RH | 粘着層の ゴミ付着量 | 液晶の異常 表示 | 偏光板 接着性 |
|----------|---------------------------------|--|------------------------------|---------------|-------------|------------|
| 1 実施例 | 微粒子分散物 | 2×10^9 | 200V | ○ | なし | ○ |
| 2 実施例 | 例示化合物Ip-13 | 3×10^{10} | 230V | ○ | なし | ○ |
| 3 実施例 | アルミナゾル | 4×10^{10} | 250V | ○ | なし | ○ |
| 4 実施例 | 微粒子分散物 | 3×10^{10} | 210V | ○ | なし | ○ |
| 5 実施例 | 例示化合物Ip-33 | 1×10^{10} | 220V | ○ | なし | ○ |
| 1 比較例 | なし | $> 10^{14}$ | 12000V | × | 多い | △ |
| 2 比較例 | ケミスタット1100 | $> 10^{14}$ | 13000V | × | 多い | × |

【0100】表1の結果から本発明に係る実施例は導電
性、表面保護フィルム剥離後の電気量が少く、粘着層の
ゴミ付着量も少く液晶の異常表示がないことが分かる。

【0101】

【発明の効果】本発明により、以下のような特徴を有す
る偏光板用保護フィルムを提供することができた。

【0102】① 粘着層にゴミ等が付着して汚染し、外
観不良のないこと

② 液晶の異常表示問題や液晶表示装置の誤動作の問題
の少ないこと

③ 新たな導電性層を設けたフィルムの接着剤による貼り付けの必要がなく、さらに酸化处理の必要もなく作業工程を省略できること

④ 透明性等の光学特性に優れ、支持体フィルムへの密着性が優れること

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成11年(1999)12月24日

【公開番号】特開平6—123806
 【公開日】平成6年(1994)5月6日
 【年通号数】公開特許公報6—1239
 【出願番号】特願平4—274516
 【国際特許分類第6版】

G02B 5/30

【F I】

G02B 5/30

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】式中、Aはビニル単量体、Bは水素原子、 $-CO-OM$ あるいは $-(CO)-R$ であって、 $Z=O$ のときBは水素原子、 \underline{M} は水素あるいはカチオン、Rは $-O-R'$ あるいは $-N(R'')(R')$ ここで R' はアルキル基、アラルキル基、アリール基、異項環残基あるいは R'' と共同して異項環を形成するに必要な非金属原子、 R'' は水素原子、低級アルキル基あるいは R' と共同して異項環を形成するに必要な非金属原子、 R_1 及び R_2 は水素原子あるいは低級アルキル基、Xは $-(CO)-O-$ あるいは $-O-(CO)-$ 、 R_3 はハロゲンアルキルあるいはハロゲンアルキルオキシアルキル基、m, p, q, r, x, y, zはそれぞれ各単量体のモル%を示す値であって、mは0~60、pは0~100、qは0~100、rは0~100、x

は0~60、yは0~100、zは0~100であり、 $m+p+q+r=100$ 、 $x+y+z=100$ である。

上記一般式においてビニル単量体としては例えばスチレン、ニトロ基、弗素、塩素、臭素、クロルメチル基、低級アルキル基等が置換されたスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルクロルエチルエーテル、酢酸ビニル、クロル酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸あるいはイタコン酸等の不飽和酸、炭素数1~5であって、非置換あるいは塩素、フェニル基等を置換したアルキルアクリレートあるいはアルキルメタアクリレート、フェニルアクリレートあるいはフェニルメタアクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、アクリルアミド、炭素数1~5のアルキル基あるいは塩素、フェニル基等を置換したアクリルアミド、ビニルアルコール、クリシジルアクリレート、アクロレイン等があり、好ましくはスチレン、置換基を有するスチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、アルキルアクリレート、アクリロニトリル等である。